

E3V

PCT/JP 99/03806

09.08.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 27 SEP 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年10月29日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第308431号

出 願 人

Applicant (s):

大日本印刷株式会社

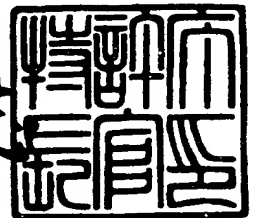
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3059895

【書類名】 特許願

【整理番号】 P981310

【提出日】 平成10年10月29日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 B41M 3/06
B32B 27/10

【発明の名称】 化粧材およびその製造法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 高橋 一弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100072589

【弁理士】

【氏名又は名称】 小西 淳美

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特平 1 0 - 3 0 8 4 3 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808512

【包括委任状番号】 9004647

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化粧材およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性を有する基材上の一面に、前記電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜を有しており、前記浸透抑制塗膜上には、電離放射線硬化性樹脂組成物をはじく性質を持つはじき模様を有し、さらに、前記はじき模様を含む前記浸透抑制塗膜上に、電離放射線硬化性樹脂組成物が前記はじき模様上でははじかれて凹部となり、その他の部分では硬化した塗膜を形成しているトップコート層を有する化粧材。

【請求項 2】 前記浸透抑制塗膜が、耐油性のある樹脂を樹脂主成分とする組成物からなることを特徴とする請求項 1 記載の化粧材。

【請求項 3】 耐油性のある樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、又はアクリル系樹脂からなる群から選ばれたものであるか、若しくは、前記の群から選ばれたものと熱硬化性樹脂との混合物であることを特徴とする請求項 2 記載の化粧材。

【請求項 4】 耐油性のある樹脂が、熱硬化性樹脂、及び電離放射線硬化性のプレポリマー、オリゴマー、又はモノマーからなることを特徴とする請求項 2 記載の化粧材。

【請求項 5】 トップコート層中に球状粒子を含んでいることを特徴とする請求項 1 の化粧材。

【請求項 6】 球状粒子の粒径がトップコート層の厚みの 30%～200% であることを特徴とする請求項 5 の化粧材。

【請求項 7】 基材に塗料組成物をはじく性質を持つはじき模様を形成した後、塗料組成物を塗布して前記の模様上の塗膜をはじかせ、続いて塗布された前記塗料組成物を硬化させることにより、前記模様上に凹部を形成することからなり、以上の方法において、前記基材が前記電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性を有しており、前記塗料組成物が電離放射線硬化性樹脂組成物であり、かつ前記基材と前記はじき模様との間に、前記電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制

する性質を有する浸透抑制塗膜を一面に形成することを特徴とする化粧材の製造法。

【請求項 8】 電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する前記浸透抑制塗膜の形成を、耐油性のある樹脂を樹脂主成分とする組成物を用いて行なうことを特徴とする請求項 7 記載の化粧材の製造法。

【請求項 9】 耐油性のある樹脂が、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、又はアクリル系樹脂からなる群から選ばれたものであるか、若しくは、前記の群から選ばれたものと熱硬化性樹脂との混合物であることを特徴とする請求項 8 記載の化粧材の製造法。

【請求項 10】 耐油性のある樹脂が、熱硬化性樹脂、及び電離放射線硬化性のプレポリマー、オリゴマー、又はモノマーからなることを特徴とする請求項 7 記載の化粧材の製造法。

【請求項 11】 電離放射線硬化性樹脂組成物中に球状粒子を含んでいるものを使用することを特徴とする請求項 7 の化粧材の製造法。

【請求項 12】 球状粒子の粒径がトップコート層の厚みの 30%～200%であることを特徴とする請求項 11 の化粧材の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はトップコート層の表面に凹部を形成する、化粧材およびその製造法に関するものであって、特に、電離放射線硬化性樹脂組成物でトップコート層を形成する際に、基材に対する電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透によって凹部が十分形成できないことがあるのを、基材への浸透性を抑制する性質を持つ塗膜を形成することにより、凹部が十分に形成できるように改良した、化粧材およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

トップコートの「はじき」を利用して凹部を生じさせ、これを例えば、化粧材の木目の導管溝等の凹部の形成に利用することは古くから行なわれている。

ところで、化粧材の分野では、従来から、メラミン化粧板などの熱硬化性樹脂を使用した性質の優れた化粧板から、薄葉紙に印刷・塗装した比較的簡易なものまで、各種のグレードのものがある。これらの化粧材は、従来は、用途に応じた使い分けがなされていたが、最近、化粧板の生産工程の効率化の観点から、より簡便な工程で製造可能なものが脚光を浴びるようになってきた。

【0003】

例えばメラミン化粧板は、何種類かの素材を準備し、それらを重ねて高温・高圧の熱プレスにより製造するものであるが、コート紙（印刷してトップコートを性状の優れた樹脂で塗装したもの）であれば、合板等に貼るときに必要な熱や圧力はメラミン化粧板に比べればかなり低く、又、貼る速度も速く、生産効率がよい。近年、従来のコート紙のトップコートを、電離放射線硬化性樹脂組成物によって形成した、性状が優れた化粧シートが出現する事により、コート紙がメラミン樹脂等の熱硬化性樹脂化粧板の代替品として使用されることも多くなってきた。

【0004】

ところで、「はじき」を利用して凹部を形成するには、基材上に、後に塗布する最上層形成用の塗料をはじく素材を使用して模様を形成しておき、その上を塗装し、塗料をはじかせるものであり、電離放射線硬化性樹脂組成物を使用する以前から、各種の熱可塑性樹脂又は熱硬化性の樹脂を用いた塗料を使用して行われてきた。

【0005】

近年、電離放射線硬化性樹脂組成物の使用頻度が高まるにつれ、従来からある塗料のはじきを利用した化粧シートのトップコート層を電離放射線硬化性樹脂組成物を使用したものに置き換える事が試みられており、原理的には、従来と同様な現象により凹部形成が可能であることが分かっている。

【0006】

ところが、電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布して十分にはじかせようとすると、粘度の低い、即ち、はじかされると流動しやすい塗料を使用することが望ましいが、粘度が低いと、紙等の基材に浸透しやすいため、表面の塗膜の厚みが減少

する結果、十分な深度の凹部が形成されなかったり、基材表面の状態が塗膜表面に影響するため、艶の高いものが得にくい欠点がある。また、塗膜が薄いと、その分、化粧シートの表面の性状が低下することが避けられない。

逆に粘度を高めて、これらの諸欠点を回避しようとする、電離放射線硬化性樹脂組成物の流動性が低下する結果、塗料をはじく模様の上ではじかれたとしても、凹部を形成するのに十分な塗料の流動が起こらず、明瞭な凹部の形成という点で問題がある。

即ち、塗膜の厚みを十分確保するための組成物の条件と、明瞭な凹部を形成するための組成物の条件とは、矛盾するものである。

【0007】

又、表面の性状を試験して見ると、塗料がはじかれて凹部を形成した箇所の凹部の際（＝凹部の底と凹部の壁との境界近傍）において、耐溶剤性や耐汚染性が低下していることが分かる。

そこで、塗料をはじく模様の形成に先立って、ウレタン系2液硬化樹脂の層を形成しておくことも試みられたが、形成されたウレタン樹脂層への印刷、塗装の密着性が悪く、実用上、問題がある。

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明においては、凹部の形成を十分行なうために、電離放射線硬化性樹脂組成物としては低粘度のものを使用しながらも、低粘度の電離放射線硬化性樹脂組成物を使用する際に、基材への浸透性があり過ぎて生じる欠点を解消することを課題としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

課題解決のため、種々の素材を検討した結果、上層の電離放射線硬化性樹脂組成物の塗膜をはじく性質のある模様を形成するに先立ち、電離放射線硬化性樹脂組成物の基材への浸透性を抑制する塗膜を一面に形成することにより、上記の課題が解決することが見出され、これに基づいて検討した結果、本発明に到達したものである。

【0009】

請求項 1 の発明は、電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性を有する基材上の一面に、前記電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜を有しており、前記浸透抑制塗膜上には、電離放射線硬化性樹脂組成物をはじく性質を持つはじき模様を有し、さらに、前記はじき模様を含む前記浸透抑制塗膜上に、電離放射線硬化性樹脂組成物が前記はじき模様上でははじかれて凹部となり、その他の部分では硬化した塗膜を形成しているトップコート層を有する化粧材に関するものである。

【0010】

請求項 2 の発明は、前記浸透抑制塗膜が、耐油性のある樹脂を樹脂主成分とする組成物からなることを特徴とする請求項 1 記載の化粧材に関するものである。

【0011】

請求項 3 の発明は、耐油性のある樹脂が、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、又はアクリル系樹脂からなる群から選ばれたものであるか、若しくは、前記の群から選ばれたものと熱硬化性樹脂との混合物であることを特徴とする請求項 2 記載の化粧材に関するものである。

【0012】

請求項 4 の発明は、耐油性のある樹脂が、熱硬化性樹脂、及び電離放射線硬化性のプレポリマー、オリゴマー、又はモノマーからなることを特徴とする請求項 2 記載の化粧材に関するものである。

【0013】

請求項 5 の発明は、トップコート層中に球状粒子を含んでいることを特徴とする請求項 1 の化粧材に関するものである。

【0014】

請求項 6 の発明は、球状粒子の粒径がトップコート層の厚みの 30%～200%であることを特徴とする請求項 5 の化粧材に関するものである。

【0015】

請求項 7 の発明は、基材に塗料組成物をはじく性質を持つはじき模様を形成した後、塗料組成物を塗布して前記の模様上の塗膜をはじかせ、続いて塗布された前記塗料組成物を硬化させることにより、前記模様上に凹部を形成することから

なり、以上の方法において、前記基材が前記電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性を有しており、前記塗料組成物が電離放射線硬化性樹脂組成物であり、かつ前記基材と前記はじき模様との間に、前記電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜を一面に形成することを特徴とする化粧材の製造法に関するものである。

【0016】

請求項 8 の発明は、電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する前記浸透抑制塗膜の形成を、耐油性のある樹脂を樹脂主成分とする組成物を用いて行なうことを特徴とする請求項 7 記載の化粧材の製造法に関するものである。

【0017】

請求項 9 の発明は、耐油性のある樹脂が、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、又はアクリル系樹脂からなる群から選ばれたものであるか、若しくは、前記の群から選ばれたものと熱硬化性樹脂との混合物であることを特徴とする請求項 8 記載の化粧材の製造法に関するものである。

【0018】

請求項 10 の発明は、耐油性のある樹脂が、熱硬化性樹脂、及び電離放射線硬化性のプレポリマー、オリゴマー、又はモノマーからなることを特徴とする請求項 7 記載の化粧材の製造法に関するものである。

【0019】

請求項 11 の発明は、電離放射線硬化性樹脂組成物中に球状粒子を含んでいるものを使用することを特徴とする請求項 7 の化粧材の製造法に関するものである。

【0020】

請求項 12 の発明は、球状粒子の粒径がトップコート層の厚みの 30%～200%であることを特徴とする請求項 11 の化粧材の製造法に関するものである。

【0021】

【発明の実施の形態】

図 1～図 3 は本発明の方法により得られる化粧材であって、図 1～図 3 のいずれ

れもが、木目模様に応用した例を示しているが、本発明の化粧材は木目模様のものに限定されない。

図1を引用して説明すると、符号1で指し示すものは基材であり、電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性を有するものである。2は均一様な着色層であり、印刷の分野では、「ベタ印刷層」と通称されるものであって、木目模様のハイライト部の色彩で着色されている。3は木目絵柄であり、木目模様のうちハイライトと導管溝の模様を除いた部分の木目の濃淡模様を表現している。ここで、『木目模様』とは、樹種ごとに慣習的に決まっている着色塗装を施した状態の模様を指しているが、稀に、塗装してない白木の状態の木目も使われる事があるので、そのようなものも含む。層3を平行斜線のある部分と平行斜線のない部分とで示したのは、通常、層3は印刷で形成するため、インキの塗膜の厚い部分とインキの塗膜が薄い、又は何も無い箇所がある事を示すためである。

【0022】

4は電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜である。5は電離放射線硬化性樹脂組成物の塗膜が硬化したものであって、電離放射線硬化性樹脂組成物をはじく性質を持つはじき模様6上では、模様6にはじかれて形成された凹部を有している。

【0023】

図2、図3は本発明の他の実施例を示すもので、浸透抑制塗膜4の位置が、図2では均一様な着色層2と木目絵柄3の間に位置しており、図3では基材1と均一様な着色層2の間に設けてある。浸透抑制塗膜4は基材とはじき模様6の間であれば、どこに設けてもよい。なぜなら、層2、3は通常、ごく薄く、又、顔料が添加してある事もあるため、電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透が可能であるからである。

【0024】

基材1としては、電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性が無いか、又は少ないものでもよいが、本発明の主旨から、次のような電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性を有するものが中心となる。大別すれば、各種の紙類、不織布、若しくは織布は勿論、プラスチックのフィルム、又はプラスチックのシートであっても、

多孔質であるか、充填材を多く含むものは含浸性を有するので、使用可能である。繊維強化プラスチックの板等も液状樹脂組成物の含浸性を有するので、これ又、使用可能である。木質系基材は、含浸性を有するので、使用可能であり、木材の板、合板、パーティクルボード、又はMDFと呼ばれる中密度繊維板等が挙げられる。このほか、紙同士等の同じグループ同士の複合体や、上記した異なるグループ間の複合体も使用できる。また、金属を繊維状に加工したスチールウールのようなものも使用できる。

【0025】

各種の紙類としては、以下のものが代表的なものとして例示される。即ち、薄葉紙、クラフト紙、チタン紙等である。予め紙間の強化の目的で樹脂を含浸してある樹脂含浸紙も含浸性を有するので使用できる。これらの他、リントー紙、板紙、石膏ボード用原紙にも使用できる。紙の表面に充填材を多く含む塩化ビニル樹脂層を設けたビニル壁紙原反等、建材分野で使われることの多い一群の原反も適用可能なものとして挙げられる。更には、事務分野や通常の印刷、包装などに用いられる次の紙類にも適用可能である。即ち、コート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙、パーチメント紙、パラフィン紙、又は和紙等である。又、これらの紙とは区別されるが、紙に似た外観と性状を持つ、次のような各種繊維の織布や不織布も化粧材基材として利用できる。各種繊維とは即ち、ガラス繊維、石綿繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、若しくは炭素繊維等の無機質繊維、又はポリエステル繊維、若しくはビニロン繊維などの合成繊維である。

【0026】

多孔質であるか、充填材を多く含むプラスチックのフィルム、又はプラスチックシートを構成するプラスチックとしては、次に例示するような各種のものが挙げられる。即ち、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート-

イソフタレート共重合樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリメタクリル酸エチル樹脂、ポリアクリル酸ブチル樹脂、ナイロン 6 又はナイロン 66 等で代表されるポリアミド樹脂、三酢酸セルロース樹脂、セロファン、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、又はポリイミド樹脂等である。

【0027】

均一様な着色層 2、木目絵柄 3、はじき模様 6 は、通常、印刷により形成される。印刷の方式は任意であるが、インキ中のバインダー樹脂の選択範囲が広い事と、浸透性を有する基材は概して多孔質であるため、インキの転移量が多い方がよく、その意味で、グラビア印刷方式が適している。ただし、他の印刷方式も適用可能である。

【0028】

均一様な着色層 2、および木目絵柄 3 を印刷するためのインキは、基材の補強の意味で、基材への多少の浸透性を持つものがよく、また、浸透抑制塗膜の形成や電離放射線硬化性樹脂組成物の塗布の際に、溶解して流れたり、滲んだりしないが、接着性を有する程度の親和性を有することが望まれる。

例えば、バインダーとして、エチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、酢酐酸セルロース等のセルロース系樹脂が好適である。

又、熱硬化型であるポリウレタン樹脂系インキを使用してもよい。

【0029】

はじき模様 6 を形成するインキは、はじき模様 6 が、その部分では最上層に位置するため、下層への接着力があることだけでなく、強靱な皮膜である必要がある。

例えば、アミノアルキッド樹脂や熱硬化型のウレタン樹脂等がはじき模様 6 を形成するためのインキ組成物のバインダーとして好適である。

あるいは、電離放射線硬化性樹脂組成物を含有するはじき模様形成用インキを使用して、はじき模様 6 を形成してもよい。

さらに、シリコンやフッ素樹脂、ワックスなどの上層に塗布される電離放射線硬化性樹脂組成物をはじくための物質を添加し、混練して、インキ組成物を調整し、使用する。

【0030】

電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透を抑制する性質を有する浸透抑制塗膜4は図1～図3を引用して説明したように、さまざまな位置に形成される可能性がある。基材、均一様な着色層2、木目絵柄3、及びはじき模様6のいずれとも接着性を有し、勿論、電離放射線硬化性樹脂組成物とも接着性を有している必要がある。ただし、電離放射線硬化性樹脂組成物が浸透するほどの多孔質塗膜を形成する必要は必ずしも無い。また、電離放射線硬化性樹脂組成物の塗布の際、ごく一部の溶解は別として、溶解するのはまずい。

【0031】

これらの観点から選択される浸透抑制塗膜形成用塗料組成物のバインダーとしては、アルコールや水にも可溶な比較的極性の高いものが望ましく、具体的にはポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、あるいは各種のアクリル樹脂等が好適である。

アクリル樹脂としては、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが汎用されているもので、これらが使用可能であり、またこれら以外のアクリル樹脂でもよい。

上記のポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、あるいは各種のアクリル樹脂等には、ポリウレタン樹脂等の熱硬化型の樹脂を添加して使用してもよい。

【0032】

又、浸透抑制塗膜形成用塗料組成物のバインダー用としては、ポリウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂に、電離放射線硬化性のプレポリマー又はオリゴマー、若しくはモノマーを加えたものを使用してもよい。例えば、アクリルポリオール又はポリエステルポリオールのポリオールとヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネートからなる熱硬化性成分と不飽和ポリエステル等の電離放射線硬化性のプレポリマー又はオリゴマーとの混合物が、好ましい例である。電離放射線硬化性のプレポリマー又はオリゴマー、若しくはモノマーについては、後記する電離放射線硬化性樹脂組成物からなる塗膜に用いているものと同様である。

【0033】

これら樹脂を用いた浸透抑制塗膜形成用塗料組成物は、グラビア印刷又はロールコーティング等により、塗布されるが、塗膜の厚みをあまり過大にすると、浸透抑制効果が発揮される反面、浸透抑制塗膜の層自体はあまり強靱なものではないので、電離放射線硬化性樹脂組成物の塗膜の性能を損なわないよう、最小限にするのがよく、基材の電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性にもよるが、乾燥時の塗膜厚みで1～5 μ m程度とするのがよい。

【0034】

最上層に塗布する電離放射線硬化性樹脂組成物としては、公知のものを使用することができ、分子中に重合性不飽和結合または、エポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又はモノマーを適宜に混合したものを使用する。なお電離放射線とは、電磁波又は荷電粒子線のうち分子を重合又は架橋し得るエネルギー量子を有するものを指し、通常は、紫外線又は電子線を用いる。

【0035】

電離放射線硬化性樹脂組成物中のプレポリマー、オリゴマーの例としては、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンアクリレート等のアクリレート、カチオン重合型エポキシ化合物が挙げられる。

【0036】

電離放射線硬化性樹脂組成物中のモノマーの例としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N

、N-ジエチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N,N-ジベンジルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル等の不飽和置換の置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び/又は分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート等が挙げられる。

【0037】

通常、電離放射線硬化性樹脂組成物中のモノマーとしては、以上の化合物を必要に応じて1種若しくは2種以上を混合して用いるが、電離放射線硬化性樹脂組成物に通常の塗布適性を与えるために、前記のプレポリマー又はオリゴマーを5重量%以上、前記モノマー及び/又はポリチオール化合物を95重量%以下とするのが好ましい。

【0038】

電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化させたときのフレキシビリティーが要求されるときは、モノマー量を減らすか、官能基の数が1又は2のアクリレートモノマーを使用するとよい。電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化させたときの耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性が要求されるときは、官能基の数が3つ以上のアクリレートモノマーを使う等、電離放射線硬化性樹脂組成物の設計が可能である。ここで、官能基が1のものとして、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレートが挙げられる。官能基が2のものとして、エチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートが挙げられる。官能基が3以上のものとして、トリメチロー

ルプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0039】

電離放射線硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化させたときのフレキシビリティや表面硬度等の物性を調整するため、電離放射線硬化性樹脂組成物に、電離放射線照射では硬化しない樹脂を添加することもできる。具体的な樹脂の例としては次のものがある。ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂である。中でも、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等の添加がフレキシビリティの向上の点で好ましい。

【0040】

電離放射線硬化性樹脂組成物の塗布後の硬化が紫外線照射により行われるときは、光重合開始剤や光重合促進剤を添加する。光重合開始剤としては、ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂系の場合は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等を単独又は混合して用いる。また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、光重合開始剤として、芳香族ジアソニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタセロン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等を単独又は混合物として用いる。光重合開始剤の添加量は、電離放射線硬化性樹脂組成物 100 重量部に対し、0.1～10 重量部である。

【0041】

電離放射線硬化性樹脂組成物に、最表面の耐摩耗性を向上させる意味で、好ましくは無機質であって、架橋硬化した樹脂よりも高硬度の球状粒子を含有させる。高硬度の球状粒子を添加すると、一層の表面強化が実現される。ここで球状粒子は真球である必要はなく、表面が滑らかであればよい。球状粒子の役割は、表面保護層の表面からその一部が突出して、摩耗の原因となる外力を球状粒子の表面で受け止め、球状粒子自身が次第に磨耗することによって、下層の磨滅を防止する事である。球状粒子としては α -アルミナ、シリカ、酸化クロム、酸化鉄、ダ

イアモンド、黒鉛等があるが、中でも、硬度が高く、球形のものが多く点から、球形の α -アルミナ（昭和電工（株）の球状アルミナAS-10からAS50）が推奨できる。球状粒子の粒径は、平均粒径で $5\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは、 $3\sim 50\mu\text{m}$ 。又、粒径は、塗膜厚みの $30\%\sim 200\%$ である事が耐摩耗性の発揮上好ましい。無機質の球状粒子を表面保護層に用いる際に、表面保護層を構成する樹脂中での密着性を上げる意味で、予めシランカップリング剤等で処理するとよい。

【0042】

【実施例】

（実施例1）

建材用原紙（三興製紙（株）製、ハイプリント30、坪量； $30\text{g}/\text{m}^2$ ）にまず、アクリル樹脂とニトロセルロースを主体とするインキを用い、グラビア印刷により着色ベタ（均一塗布の意味）層、および木目絵柄層を形成した後、木目絵柄層上に、下記組成Aの塗料を用い、塗布量が乾燥時で $3\text{g}/\text{m}^2$ になるようベタ印刷を行なった。

【0043】

【表1】

組成A

ポリビニルブチラル樹脂・・・	50	重量部
シリカ・・・・・・・・・・・・・	0.5	重量部
溶剤・・・・・・・・・・・・・	150	重量部

【0044】

続いて、インキとしてはアミノアルキッド樹脂系インキをベースに、アミノアルキッド樹脂100重量部に対してシリコンを5重量%添加して混練したインキを用い、上記した木目絵柄層に合わせて木目導管溝を形成した。

最後に下記組成Bの電子線硬化型塗料をロールコーティングにより $7\text{g}/\text{m}^2$

塗布し、電子線照射装置を用いて、加速電圧 175KV、照射線量 3Mrad の条件で電子線照射を行ない、木目導管溝上の電子線硬化型塗料が凹状態になった化粧材を得た。

【0045】

【表 2】

組成 B	
TMPTA	
(トリメチロールプロパントリアクリレート) . . .	90 重量部
シリカ	9 重量部
シリコーンアクリレート	1 重量部

(実施例 2)

前記組成 A (「表 1」) の塗料を用いる代わりに下記組成 C の塗料を用い、その他は実施例 1 と同様にして化粧材を得た。

【0046】

【表 3】

組成 C	
ポリビニルブチラル樹脂 . . . 50	重量部
アクリルポリオール 30	重量部
硬化剤 (イソシアネート) 5	重量部
シリカ	0.5 重量部
溶剤	150 重量部

【0047】

(実施例 3)

前記組成 A (「表 1」) の塗料を用いる代わりに下記組成 D の塗料を用い、その他は実施例 1 と同様にして化粧材を得た。

【0048】

【表4】

組成D		
アクリレートプレポリマー	50	重量部
溶剤	150	重量部

【0049】

(比較例1)

前記組成A(「表1」)の塗料を用いたベタ層の形成を省略し、それ以外は、実施例1と同様にして化粧材を得た。

【0050】

(実施例1～3と比較例1の効果の比較)

以上のようにして得られた実施例1～3および比較例1の化粧材の導管溝の平均深さは、下記の表5のとおりであり、浸透抑制塗膜を設けた実施例では深度のある凹部が形成されるが、浸透抑制塗膜を設けない比較例では、深度が非常に浅く目視では凹部として認識することが難しい。

【0051】

【表5】

資料	塗膜硬化後の凹凸の深度
実施例 1	5 μm
実施例 2	5 μm
実施例 3	5 μm
比較例 1	1 μm

【0052】

(実施例 4)

建材用原紙（興人（株）製、GF606、厚み60 μm ）に、2液硬化型のポリウレタン系樹脂をバインダーとするインキ（昭和インク工業所（株）製、UE2液）を用いた着色ベタ層、及び絵柄層の形成と、絵柄層上への、前記組成C（「表3」）の塗料を用い、塗布量が乾燥時で3 g/m^2 になるよう、深さ54 μm のベタ版を2版使用してのベタ印刷を行なった。いずれもグラビア印刷によって行なった。ベタ印刷後、160℃で30秒乾燥させた。

続いて、インキとしてはアミノアルキッド樹脂系インキをベースに、アミノアルキッド樹脂100重量部に対してシリコンを5重量%添加して混練したインキ（ザ・インクテック（株）製）を用い、線状の模様を形成した。

最後に下記の組成Eの電子線硬化型塗料（三洋化成（株）製、SE-40）をグラビアコーティングにより25 g/m^2 塗布し、電子線照射装置を用いて、加速電圧175KV、照射線量3Mradの条件で電子線照射を行ない、線状に印刷した部分の上の電子線硬化型塗料が凹状態になった化粧材を得た。

【0053】

【表6】

組成 E

2 官能モノマー (A)	49.5 重量部
3 官能モノマー (B)	16.5 重量部
密着付与モノマー (C)	0.5 重量部
分散剤	1.5 重量部
アルミナ (径 25 μ m)	22.0 重量部
シリカ (径 1.8 μ m)	10.0 重量部

【0054】

ただし、上記の「表 6」において、2 官能モノマー (A)、3 官能モノマー (B)、及び密着付与モノマー (C) は次の「表 7」に示すものである。

【0055】

【表 7】

(A)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2$ $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ <p>ただし、(A)におけるPはフェニレン基を示す。</p>
(B)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}) \end{array}$
(C)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>ただし、(C)におけるPはリンを示す。</p>

【0056】

(比較例2)

実施例4と同様に、ただし、組成E(「表6」)の電子線硬化型塗料からアルミナおよびシリカを除いたものを使用して、化粧材を得た。

【0057】

(比較例3)

実施例4と同様に、ただし、前記組成C(「表3」)の塗料によるベタ印刷は行なわずに、化粧材を得た。

【0058】

(実施例4と比較例2及び3との効果の比較)

上記の実施例4、比較例2、及び3で得られた化粧材の耐溶剤性、耐摩耗性、及び意匠性(=凹部の状態)を比較した結果を「表7」に示す。

ただし、耐溶剤性は、重量 1 K g の錘に綿を巻き付けたものにメチルエチルケトンをしみ込ませて拭き、インキが綿に取られるまでの拭いた回数を示したものであり、耐摩耗性は、テーパー型アブレーザー（＝摩擦試験機）で摩耗し、印刷模様の 50 % が取られたときの回数を示す。「(表 7)」に示すように、耐摩耗性に関しては、表面層中のアルミナ、シリカの存在が寄与している。

【0059】

【表 8】

	耐溶剤性	耐摩耗性	意匠性
実施例 4	1000 回	600 回	深い
比較例 2	1000 回	60 回	深い
比較例 3	100 回	500 回	やや浅い

【0060】

(実施例 5)

建材用薄葉紙（三興製紙（株）製、FLEX 30、厚み $30 \mu\text{m}$ ）に、2 液硬化型のポリウレタン系樹脂をバインダーとするインキ（昭和インク工業所（株）製、UE 2 液）を用い、着色ベタ層、及び絵柄層を形成し、続いて絵柄層上に、不飽和ポリエステル樹脂（電子線硬化性）成分、及び 2 液硬化型のポリウレタン樹脂形成成分とからなる塗料組成物（ザ・インクテック（株）製、No. 1 プライマーのセット）を使用して、塗布量が乾燥時で 3 g/m^2 になるよう、深さ $54 \mu\text{m}$ のベタ版を 2 版使用してのベタ印刷を行なった。

【0061】

続いて、インキとしてはアミノアルキッド樹脂系インキをベースに、アミノアルキッド樹脂 100 重量部に対してシリコンを 5 重量％添加して混練したインキを用い、線状の模様を形成した。以上の各印刷は、いずれもグラビア印刷によ

って行ない、印刷終了後、160℃の温度で30秒乾燥させた。

最後に、印刷面上に電子線硬化性樹脂塗料（大日精化（株）製、EB256）をグラビア印刷により、塗布量が乾燥時で 5 g/m^2 になるよう塗布し、塗布に続いて後、加速電圧175KV、照射線量3Mradの電子線を照射し、線状の模様の上の塗膜が凹状になった化粧材を得た。

【0062】

（実施例6）

着色ベタ層、及び絵柄層の形成のためのインキとして、アクリル樹脂、及びニトロセルロースをバインダーとするインキ（ザ・インクテック（株）、HAT）を使用した以外は、実施例5と同様にして化粧材を得た。

【0063】

（実施例7）

絵柄層上へのベタ印刷を、2液硬化型のポリウレタン樹脂、及びトリメチロールプロパントリアクリレートとを主成分とする塗料組成物を使用して行なった以外は、実施例5と同様にして化粧材を得た。

【0064】

（比較例4）

実施例5と同様に、ただし、ベタ印刷のみ省略して化粧材を得た。

【0065】

（比較例5）

実施例5と同様に、ただし、線状の模様の形成を電子線硬化性インキ組成物を使用して化粧材を得た。

【0066】

（比較例6）

実施例5と同様に、ただし、ベタ印刷、及び最終の塗装をいずれもポリウレタン樹脂を主成分とする塗料組成物を使用して化粧材を得た。

【0067】

（実施例5～7と比較例4～6との効果の比較）

上記の実施例5～7、及び比較例4～6で得られた化粧材の表面塗膜の密着性

、耐擦過性、耐溶剤性、意匠性を比較した結果を「表9」に示す。

ただし、表面塗膜の密着性は、化粧材表面にカッターナイフを使用し、2mm間隔の碁盤目を形成した部分にセロハンテープ（ニチバン（株）製）を使用し、3回の剥離試験を実施し、剥離がある場合を×、無い場合を○とした。

耐擦過性は、スチールウールが表面を擦った後の、傷付きの有無を観察し、傷がついたものを×、付かなかったものを○とした。

耐溶剤性は、重量1Kgの錘に綿を巻き付けたものにメチルエチルケトンをしみ込ませて拭き、インキが綿に取られるまでの拭いた回数を示したものである。

意匠性は凹部がシャープな形状のものを○、シャープでないものを△、はじき那不充分なものを×とする。「表8」で明らかなように、比較例6のポリウレタン樹脂を主成分とする塗料組成物を使用して、絵柄層上にベタ印刷を施したものは、耐摩耗性、及び耐溶剤性が劣っている。

【0068】

【表9】

	密着性	耐擦過性	耐溶剤性	意匠性
実施例5	○	○	300回	○
実施例6	○	○	250回	○
実施例7	○	○	300回	○
比較例4	○	○	100回	△
比較例5	○	○	250回	×
比較例6	○	×	100回	○

【0069】

【発明の効果】

請求項 1 の発明によれば、電離放射線硬化性樹脂組成物の基材への浸透を浸透抑制膜の働きで抑制し、凹部の形状がシャープで、深度も充分であり、目視でも凹部が認識できるものである。

【0070】

請求項 2 の発明によれば、請求項 1 の発明の効果に加え、浸透抑制膜を耐油性のある樹脂で構成したので、凹部の形状がよりシャープで、深度も充分であり、凹部の認識がより容易になる。

【0071】

請求項 3 の発明によれば、請求項 2 の発明の効果に加え、耐油性のある樹脂を、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、又はアクリル系樹脂からなる群から選ばれたものであるか、若しくは、前記の群から選ばれたものと熱硬化性樹脂との混合物とするため、得られる化粧材の表面性状等が強化された化粧材とすることができる。

【0072】

請求項 4 の発明によれば、請求項 2 の発明の効果に加え、耐油性のある樹脂が、熱硬化性樹脂、及び電離放射線硬化性のプレポリマー、オリゴマー、又はモノマーからなるために、上層や下層との密着が充分で、表面性状の優れた化粧材が得られる。

【0073】

請求項 5 の発明によれば、請求項 1 の発明の効果に加え、トップコート層中に球状粒子を含んでいるため、表面の耐磨耗性が優れている。

【0074】

請求項 6 の発明によれば、請求項 5 の発明の効果に加え、耐磨耗性が向上しており、粒子の脱落がない化粧材が得られる。

【0075】

請求項 7 の発明によれば、表面性状が優れ、凹部の形状がシャープで、深度も充分な化粧材を製造できる。

【0076】

請求項 8 の発明によれば、請求項 7 の発明の効果に加え、浸透を抑制する性質を有する塗膜を耐油性のある樹脂を主成分として構成するので、凹部の形状がよりシャープで、深度も充分な化粧材を製造できる。

【0077】

請求項 9 の発明によれば、請求項 8 の発明の効果に加え、表面性状等が強い、化粧材を製造し得る。

【0078】

請求項 10 の発明によれば、請求項 7 の発明の効果に加え、表面性状等がより強化された化粧材を製造し得る。

【0079】

請求項 11 の発明によれば、請求項 7 の発明の効果に加え、トップコート層中に球状粒子を含ませるため、表面の耐磨耗性が優れた化粧材を製造できる。

【0080】

請求項 12 の発明によれば、請求項 11 の発明の効果に加え、耐磨耗性が向上しており、粒子の脱落がない化粧材を製造し得る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は本発明の化粧材の一例を示す断面図である。

【図 2】

図 2 は本発明の化粧材の一例を示す断面図である。

【図 3】

図 3 は本発明の化粧材の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

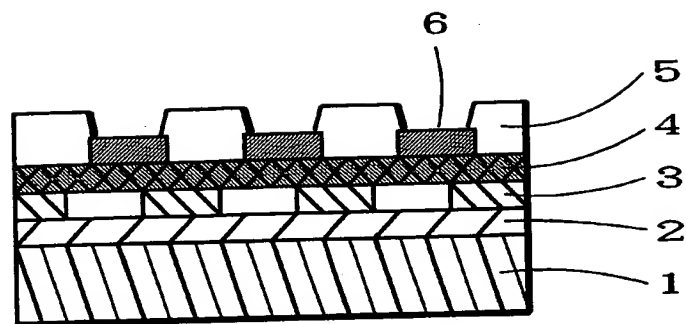
- 1 基材
- 2 均一様な着色層
- 3 木目絵柄層
- 4 浸透抑制塗膜
- 5 トップコート層
- 6 はじき模様

特平 1 0 - 3 0 8 4 3 1

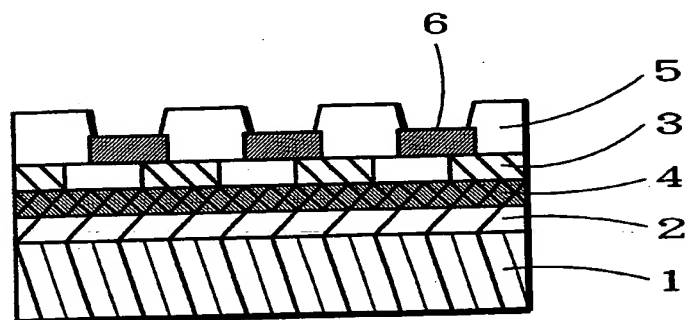
【書類名】

図面

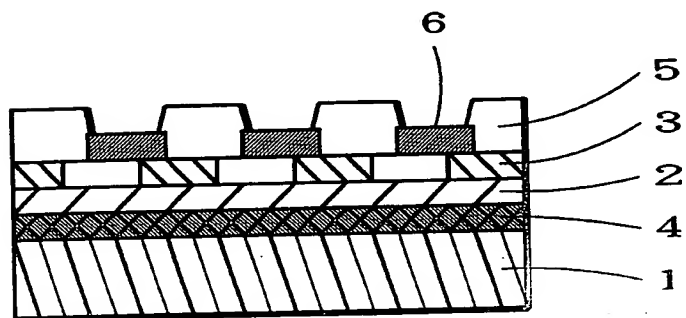
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紫外線又は電子線硬化性塗料をトップコートとして、はじき手法で凹部を形成する際、はじきを優先すると粘度が低すぎて基材への浸透が大きく、粘度を上げると、はじきの効果が薄れることを解消し、明瞭で深度のある凹部を形成して外観の優れた化粧材を提供する。

【解決手段】 塗料の基材への浸透を抑制する層を形成するためブチラール系、アクリル系、熱硬化性樹脂と電離放射線硬化性樹脂の混合系等で塗膜を形成し、その上にはじき模様、及び紫外線又は電子線硬化性塗料によるトップコートの形成を行ない、上記の課題を解決した。

【選択図】 図 1

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002897

【住所又は居所】

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

【氏名又は名称】

大日本印刷株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100111659

【住所又は居所】

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社 知的財産権本部

【氏名又は名称】

金山 聡

【選任した代理人】

【識別番号】

100072589

【住所又は居所】

東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社知的財産権本部内

【氏名又は名称】

小西 淳美

特平 10-308431

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社